

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

#3
V. BA. —

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

12-03-0

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-309169

出 願 人

Applicant(s):

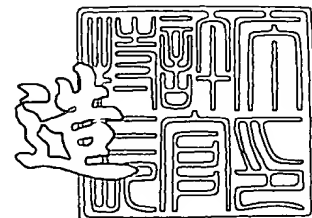
日本特殊陶業株式会社



2001年 9月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3081417

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2024

【提出日】 平成12年10月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/12

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 菅谷 聡

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 山田 哲生

【発明者】

 【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式
 会社内

 【氏名】 石田 昇

【特許出願人】

 【識別番号】 000004547

 【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100094190

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 清路

 【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 019471

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 湿度センサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁基板、下部電極、感湿層及び上部電極を備え、これらがこの順に積層され、形成された湿度センサにおいて、該下部電極は貴金属製であり、該上部電極は貴金属製であって、且つ多孔質体からなり、該上部電極は、上記感湿層と、上記絶縁基板の一部とに接合されていることを特徴とする湿度センサ。

【請求項 2】 上記下部電極又は上記上部電極の主成分が白金である請求項 1 記載の湿度センサ。

【請求項 3】 上記下部電極が多孔質体である請求項 1 又は 2 に記載の湿度センサ。

【請求項 4】 上記絶縁基板の内部にヒータが配設された請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の湿度センサ。

【請求項 5】 上記絶縁基板の内部に測温抵抗体が配設された請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の湿度センサ。

【請求項 6】 上記ヒータ又は上記測温抵抗体が、上記絶縁基板の内部において上記感湿層の直下に配設されている請求項 4 又は 5 に記載の湿度センサ。

【請求項 7】 酸素濃度が極めて低く、且つ還元性ガスを含む雰囲気において用いられる請求項 1 乃至 6 のうちのいずれか 1 項に記載の湿度センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被測定雰囲気における水蒸気の含有量を感湿層の電気抵抗の変化によって検出する湿度センサに関する。この湿度センサは、大気雰囲気に含まれる湿分の検知の他、車両、船舶及び飛行機等の内燃機関の排ガス、特に実質的に酸素を含まず、還元性ガスを含む雰囲気に含まれる湿分の検知、或いは燃料電池等の燃料極、空気極における極く還元性の高い雰囲気に含まれる湿分の検知などに使用することができる。

【0002】

【従来の技術】

現在、一般的に市販されている湿度センサとしては、水分子の吸脱着反応を利用した抵抗変化式と、容量値変化を利用した容量変化式とがある。これらの湿度センサでは、 Al_2O_3 系、 $MgCr_2O_4-TiO_2$ 系、 $TiO_2-V_2O_5$ 系及び $ZrCr_2O_4-LiZrVO_4$ 系等のセラミック系の感湿材料などが用いられているが、その多くは電気抵抗の変化により湿分を検知するものである。

【0003】

これらのセラミック系の感湿材料を用いた湿度センサとしては、絶縁基板の表面に下部電極を形成し、この電極上に感湿層を設け、感湿層の表面に上部電極を形成したものが一般的である。また、下部電極及び上部電極は、電気絶縁性の基板と感湿層との密着強度を高め、且つ大気に含まれる水蒸気が感湿層を容易に流通し得るように、 RuO_2 からなる多孔質体により形成されることが多い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、この RuO_2 からなる電極は、車両等の排気管内、或いは燃料電池内の特定の部位等の、温度変化が激しく、しかも、酸素濃度が極めて低く、還元性の雰囲気曝された場合、経時劣化することがあり、湿分の変化による感湿材料の抵抗値の変化を検知することができなくなるとの問題がある。

【0005】

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、非常に精度が高い湿度センサであり、また、車両の排気管内等における極めて酸素濃度が低く、且つ相当量の還元性ガスが含まれる雰囲気曝された場合にも、長期に渡って安定した湿分検知の性能が維持される湿度センサを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

湿度センサの下部電極及び上部電極のいずれをも、耐熱性、耐食性に優れる白金、金等の貴金属により形成し、且つ上部電極を、感湿層と電気絶縁性の基板とに接合させることにより、感湿層と基板とを十分に密着させることができる。更

に、このような構成とすることにより、車両の排気管内のように温度変化が激しく、酸素濃度が極めて低く、相当量の還元性ガスが含まれる雰囲気、或いは燃料電池等の燃料又は空気供給ライン、などに配設した場合にも、湿分検知の優れた性能が長期に渡って維持される耐久性の高い湿度センサとすることができる。

本発明は、このような知見に基づいてなされたものである。

【0007】

請求項1記載の湿度センサは、絶縁基板、下部電極、感湿層及び上部電極を備え、これらがこの順に積層され、形成された湿度センサにおいて、該下部電極は貴金属製であり、該上部電極は貴金属製であって、且つ多孔質体からなり、該上部電極は、上記感湿層と、上記絶縁基板の一部とに接合されていることを特徴とする。

【0008】

上記「絶縁基板」は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等のセラミックにより形成することができる。これらのセラミックのうちでは、絶縁性及び機械的強度等に優れ、コストの点でも有利なアルミナが多用される。絶縁基板の厚さ、寸法等は特に限定されないが、通常、厚さが0.3～2.0mmであり、平面方向の寸法が3×10mm～8×50mm程度である長方形の板状体とすることができる。

【0009】

上記「下部電極」及び上記「上部電極」は、Au、Ag、Ru、Rh、Pd、Os、Ir及びPtのうちの少なくとも1種の貴金属により形成される。これらの貴金属の2種以上からなる合金を使用してもよく、例えば、高温におけるPtの揮発が抑えられるPtとRhとの併用等是有用である。また、下部電極と上部電極とは必ずしも同じ貴金属により形成する必要はないが、同じ貴金属であれば工程を簡略化することができ、同時焼成も容易であって好ましい。これらの貴金属のうちではAu及びPt、特に、請求項2記載のように、Ptを主成分とすることが好ましい。Ptは、高温において特に酸化し難く、感湿層に拡散したりすることもなく、融点も十分に高い。そのため、下部及び上部電極をとともにPtによって形成することによって、一段と耐久性に優れた湿度センサとすることができる。尚、上記貴金属からなる電極には、その物性に大きな影響を与えない範囲

内で、他の成分若しくは不純物が含まれていてもよい。

【0010】

上部電極は貴金属製であり、且つ多孔質体からなるため、湿分は上部電極を容易に透過し、感湿層に到達することができ、感湿層における水分子の吸脱着反応が損なわれることがない。更に、感湿層における水分子の吸脱着反応をより促進するためには、感湿層の全面に湿分を到達させることが望ましい。そのためには、請求項3記載のように、下部電極も多孔質体とすることが好ましい。尚、感湿層も多孔質体からなるが、上部及び下部電極の透湿度を、感湿層のそれよりも大きくすることにより、湿分の感湿層への到達を促進することができる。このように電極の透湿度を大きくするには、一般に上部及び下部電極の気孔径を、感湿層のそれよりも大きくすることが有効である。

【0011】

上記「感湿層」は各種の感湿材料により形成することができる。この感湿材料としては、 Al_2O_3 系、 $Al_2O_3-TiO_2-SnO_2$ 系、 $MgCr_2O_4-TiO_2$ 系、 $TiO_2-V_2O_5$ 系、 $ZrCr_2O_4-LiZrVO_4$ 系、 $ZnCrO_4$ 系、 TiO_2-SnO_2 系及びNASICON等のセラミック系感湿材料などが挙げられる。複数の酸化物の混合物からなる感湿材料における各々の酸化物の量比は特に限定されず、一般に使用されているものをそのまま用いることができる。

【0012】

請求項1記載の湿度センサは、絶縁基板、下部電極、感湿層、上部電極及び感湿層から出力を取り出すため、各々の電極に接続され、延設された出力取り出し用リード線を有しておれば実用に供することができるが、請求項4記載のように、絶縁基板の内部にヒータが配設されていることが好ましい。このヒータにより湿度センサを定期的に加熱することによって、感湿層の内部に侵入した湿分及び他の不純物等を完全に脱離させることができる。これにより感湿層が常に清浄な状態に保たれ、検出精度が向上し、且つ優れた検知特性が長期に渡って安定して維持される。また、湿度が非常に高い場合に、ヒータを作動させることにより、センサへの結露を防止することもできる。

【0013】

更に、感湿層の抵抗変化により湿分を検知する湿度センサでは、検知雰囲気の温度に対する感湿材料の抵抗値の変化、所謂、抵抗の温度依存性があるため、請求項5記載のように、絶縁基板の内部に測湿抵抗体が配設されることが好ましい。この測湿抵抗体によって感湿材料の温度による抵抗値の変化を補正し、雰囲気温度に依存することなく精度よく湿度を検出することができる。更に、感湿材料により相対湿度を検知するとともに、測湿抵抗体によって雰囲気温度を測定することができ、これによって絶対湿度を検出することもできる。

【0014】

尚、ヒータ及び測湿抵抗体は、請求項6記載のように、絶縁基板の内部において感湿層の直下に配設されることが好ましい。ヒータを感湿層の直下に配設することにより、感湿層全体をほぼ均一に加熱することが容易であり、感湿層に侵入した湿分及び他の不純物等を効率よく脱離させることができ、加熱に要する電力消費を極力低減することもできる。一方、測湿抵抗体を感湿層の直下に配設することにより、絶縁基板の熱伝導の影響を受けることなく、湿度の検知とほぼ同一の個所で温度を測定することができ、湿度の検知精度をより向上させることができる。

【0015】

請求項1記載の湿度センサは、特に請求項2乃至請求項6記載の特定の構成とすることにより、請求項7記載のように、酸素濃度が極めて低く、且つ還元性ガスを含む雰囲気において用いた場合にも、優れた検知性能が長期に渡って維持される。従って、車両等の排気管、或いは燃料電池等の特定雰囲気における湿分の検知に特に有用である。ここで、酸素濃度が極めて低くとは、通常の機器による測定において検出限界値以下であることを意味し、還元性ガスを含むとは、雰囲気中に化学平衡状態をもたらす濃度以上の還元性ガスが含まれていることを意味する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

(1) 湿度センサの構造

図 1、(a) は本発明の湿度センサの一例を示す要部斜視図である。また、(b) は (a) の A-A' における断面図である。

①絶縁基板

絶縁基板 1 1 は Al_2O_3 からなり、厚さは 1.6 mm、平面方向の幅は 4 mm、長さは 4.5 mm である。この絶縁基板の内部の感湿層の直下には、厚さ方向の下面から 1/4 程度の位置に、Pt からなり、折れ曲がった帯状のヒータ 1 1 1 が配設されている。また、絶縁基板の内部の感湿層の直下には、厚さ方向の上面から 1/4 程度の位置に、Pt からなり、折れ曲がった帯状の測温抵抗体 1 1 2 が配設されている。

【0017】

②感湿層及び電極等

絶縁基板の長さ方向の片端側の上面には、Pt からなる下部電極 1 2 が接合されている。その厚さは $30\mu m$ 、平面方向の寸法は幅 2 mm、長さ 2.5 mm である。また、下部電極の全面及び絶縁基板の一部には、 Al_2O_3 に所定量の TiO_2 及び SnO_2 を配合してなるセラミック系感湿材料からなる感湿層 1 3 の一面が接合されている。その厚さは $400\mu m$ 、平面方向の寸法は幅、長さともに 2.5 mm である。更に、感湿層の他面の下部電極と対向する位置及び感湿層の一端端面から絶縁基板の上面の一部に渡って、Pt からなる上部電極 1 4 が接合されている。その厚さは $30\mu m$ であり、感湿層の他面における平面方向の寸法は幅、長さともに $2 \times 2\text{ mm}$ (この部分を上部電極の一部 1 4 a とする。)、絶縁基板の上面における平面方向の寸法は幅 0.5 mm、長さ 2.5 mm である (この部分を上部電極の一部 1 4 b とする。))。

【0018】

尚、下部及び上部の各々の電極には出力取り出し用リード線 1 2 1、1 4 1 が接続され、延設されている。また、ヒータは電力供給源に接続され、測温抵抗体は温度検出回路に接続されているが、電力供給源及び温度検出回路並びにこれらに接続されているリード線の図示は省略する。

【0019】

(2) 湿度センサの作製

①表面に出力取り出し用リード線が形成され、内部にヒータと測温抵抗体が配設された絶縁基板の作製

アルミナ粉末を含むスラリーを調製し、ドクターブレード法により、厚さ450 μ mのアルミナグリーンシートA、B、C及びD（これらが一体に焼成され絶縁基板11となる。）を形成した。その後、アルミナグリーンシートAの一面にPtを含むヒータ用ペーストをスクリーン印刷し、ヒータパターン〔焼成後、ヒータ111並びに電力供給源への接続線（図示せず）となる。〕を形成した。

【0020】

また、アルミナグリーンシートCの一面に、Ptを含む測温抵抗体用ペーストをスクリーン印刷し、測温抵抗体パターン〔焼成後、測温抵抗体112並びに温度検出回路への接続線（図示せず）となる。〕を形成した。更に、アルミナグリーンシートDの一面にPtを含む出力取り出し線用ペーストをスクリーン印刷し、感湿層からの出力取り出し用リード線パターン（焼成後、出力取り出し用リード線121及び141となる。）を形成した。

【0021】

次いで、1）一面に出力取り出し用リード線パターンが形成されたアルミナグリーンシートDの他面と、アルミナグリーンシートCの測温抵抗体パターンが形成された面、2）アルミナグリーンシートCの他面と、ヒータパターンと測温抵抗体パターンとの接触をより確実にするための絶縁層として積層されるアルミナグリーンシートBの一面、3）アルミナグリーンシートBの他面と、アルミナグリーンシートAのヒータパターンが形成された面、をそれぞれ当接させ、圧着して積層体とした。その後、1550℃の温度に2時間保持して一体に焼成し、内部にヒータと測温抵抗体とが配設された絶縁基板を作製した。

尚、各々のグリーンシートは、10本の絶縁基板を作製することができる寸法とし、本数分のヒータパターン、測温抵抗体パターン及び出力取り出し用リード線パターンを形成し、上記のようにして積層し、この積層体から個々の未焼成基板を切り出した後、焼成し、10本の絶縁基板を同時に作製した。

【0022】

②感湿層の作製

Al_2O_3 粉末に、所定量の TiO_2 粉末と SnO_2 粉末とを配合した混合粉末をペレット成形した。その後、成形体を 1200°C の温度で2時間保持して焼成し、厚さ $400\mu\text{m}$ 、平面方向の寸法が幅、長さともに 2.5mm の感湿層を作製した。

【0023】

③湿度センサの作製

②で作製した感湿層の一面に、白金ペーストを用いて上部電極パターンの一部（焼成後、上部電極の一部14aとなる。）を印刷し、乾燥させ、厚さ $30\mu\text{m}$ 、感湿層の他面における平面方向の寸法が幅、長さともに 2mm の塗膜を形成した。その後、①で作製した絶縁基板の長さ方向の片端側の、内部に測温抵抗体が配設されている側の表面に、白金ペーストを用いて下部電極パターン（焼成後、下部電極12となる。）を印刷し、乾燥させ、厚さ $30\mu\text{m}$ 、平面方向の寸法が幅 2mm 、長さ 2.5mm の塗膜を形成した。次いで、この塗膜の全面及び絶縁基板の表面の一部に当接するように、感湿層の他面を圧着した。その後、感湿層と絶縁基板とをより十分に密着させるため、及び上部電極14と出力取り出し用リード線141との導通確保のため、感湿層の一側端面及び絶縁基板の表面の一部に渡って、上記の上部電極パターンの一部に連設される上部電極パターンの他部（焼成後、上部電極の他部14bとなる。）を印刷し、乾燥させ、厚さ $30\mu\text{m}$ 、平面方向の寸法が幅 0.5mm 、長さ 2.5mm の塗膜を形成した。

【0024】

その後、絶縁基板、下部電極パターン、感湿層及び上部電極パターンからなる積層体を、 1200°C の温度で10分間保持し、一体に焼成して湿度センサを作製した。

【0025】

（3）湿度センサの耐久性の評価

①相当量の酸素を含み、極く微量の還元性ガスを含む雰囲気における評価

（2）において作製した湿度センサと、下部及び上部電極をPtに代えて従来のセンサのように RuO_2 により形成した湿度センサとを、相当量の酸素と、極く微量の還元性ガスを含む雰囲気にあるディーゼル車の排気管内に30分間曝し

た場合の、湿度検出特性の経時変化を評価した。排ガス温度は100～700℃の間において100℃間隔で変化させ、温度による特性変化も併せて評価した。分流法における相対湿度が80%である場合の結果を図2に示す。

【0026】

排ガス組成； $O_2 = 16\%$ 、 $CO_2 = 3\%$ 、 $H_2O = 3\%$ 、その他のガス（HC、 NO_x 、CO等）＝極く微量

評価方法；各々の温度の実車の排ガス中に湿度センサを曝した後、分流法（J I S Z 8806）により検知特性を測定し、雰囲気ガス及びその温度に対する経時変化を評価した。

評価条件；測定温度＝20℃、評価ガス＝空気、相対湿度＝40、60、80又は90%

【0027】

図2によれば、(2)において作製した上部及び下部電極にPtを用いた湿度センサと、上部及び下部電極に RuO_2 を用いた他は同様の構造とした従来の湿度センサとで、排ガスに曝す前後及び排ガスの温度による検出特性にほとんど差はない。このように、相当量の酸素を含み、極く微量の還元性ガスを含む雰囲気であれば、Ptも RuO_2 も同様に湿度センサの電極として有効に機能することが確認された。

【0028】

②実質的に酸素を含まず、相当量の還元性ガスを含む雰囲気における評価

(2)において作製した湿度センサと、下部及び上部電極をPtに代えて従来のセンサのように RuO_2 により形成した湿度センサとを、実質的に酸素を含まず、相当量の還元性ガスを含む雰囲気にあるガソリン車（空燃比は14.0に調整）の排気管内に30分間曝した場合の、湿度検出特性の経時変化を評価した。排ガス温度は200～700℃の間において100℃間隔で変化させ、温度による特性変化も併せて評価した。分流法における相対湿度が60%及び80%である場合の結果を図3に示す。

【0029】

排ガス組成； O_2 は実質的に含まれず、 $CO_2 = 10\%$ 、 $H_2O = 10\%$ 、その他

のガス（HC、NO_x、CO等）＝相当量
評価方法及び評価条件は①の場合と同様である。

【0030】

図3によれば、(2)において作製した上部及び下部電極にPtを用いた湿度センサでは、排ガスに曝す前後及び排ガスの温度による検出特性に明確な差はない。このように、著しく温度が変化する雰囲気、或いは酸素濃度が極く低く、且つ相当量の還元性ガスが含まれる雰囲気に曝された場合も、湿度センサとしての機能が損なわれることがなく、優れた耐久性を有するに湿度センサが得られることが分かる。一方、電極をRuO₂により形成した従来の湿度センサでは、排ガスの温度が400～500℃付近から急激に抵抗値が上昇し始め、図4にも示すように、排ガスの温度が600℃以上と高い場合は、相対湿度にかかわらず、インピーダンスが1.00E+08Ω付近でほぼ一定となり、センサとして機能し得ないことが分かる。

【0031】

【発明の効果】

請求項1記載の発明によれば、絶縁基板と感湿層との密着強度が大きく、精度が高く、優れた耐久性を有する湿度センサとすることができる。特に、請求項2乃至請求項6記載の特定の構成の湿度センサとすることによって、請求項7記載の特定の雰囲気においても、より精度が高く、耐久性に優れた湿度センサとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)は、湿度センサの要部を模式的に表す斜視図である。(b)は、(a)のA-A'における断面図である。

【図2】

相当量の酸素を含み、極く微量の還元性ガスが含まれる雰囲気に曝した場合の、本発明の湿度センサと従来の湿度センサの耐久性を比較して表すグラフである。

【図3】

実質的に酸素を含まず、相当量の還元性ガスを含む雰囲気に晒した場合の、本発明の湿度センサと従来の湿度センサの耐久性を比較して表すグラフである。

【図 4】

本発明の湿度センサと従来の湿度センサの出力を、相対湿度を変化させて比較して表すグラフである。

【図 5】

分流法により湿度センサの検知特性を評価するための装置の概略を表す模式図である。

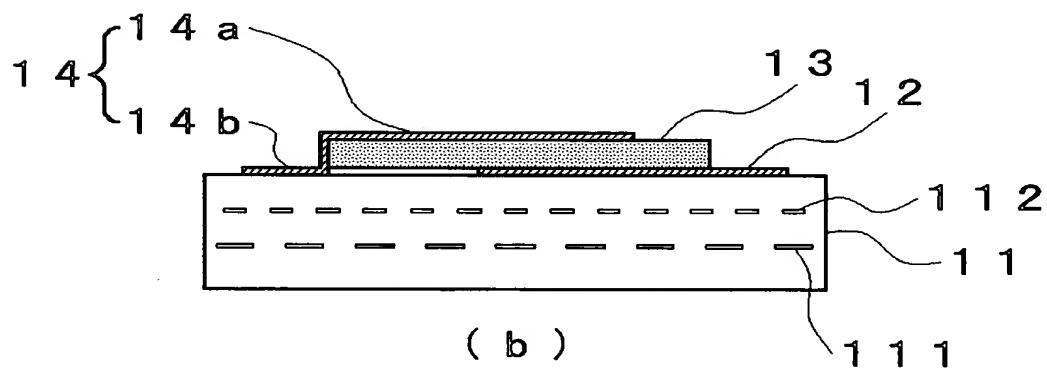
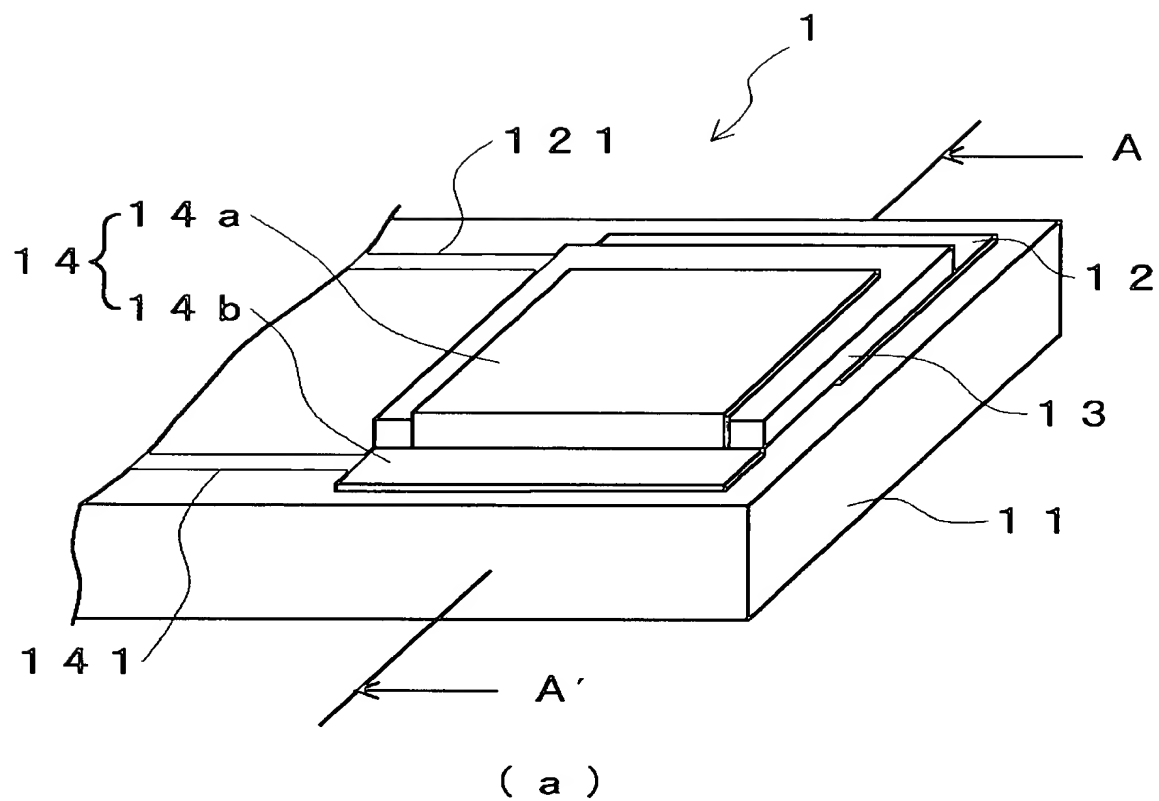
【符号の説明】

1 ; 湿度センサ、 1 1 ; 絶縁基板、 1 1 1 ; ヒータ、 1 1 2 ; 測温抵抗体、 1 2 ; 下部電極、 1 3 ; 感湿層、 1 4 ; 上部電極、 1 4 a ; 上部電極の一部、 1 4 b ; 上部電極の他部、 1 2 1、 1 4 1 ; 各々の電極に接続された出力取り出し用リード線、 2 ; 空気ポンプ、 3 1 ; マスフロー（ウェット）、 3 2 ; マスフロー（ドライ）、 4 ; 恒温水槽、 5 1、 第 1 飽和槽、 5 2 ; 第 2 飽和槽、 6 ; 評価槽、 7 ; 温湿度検定器。

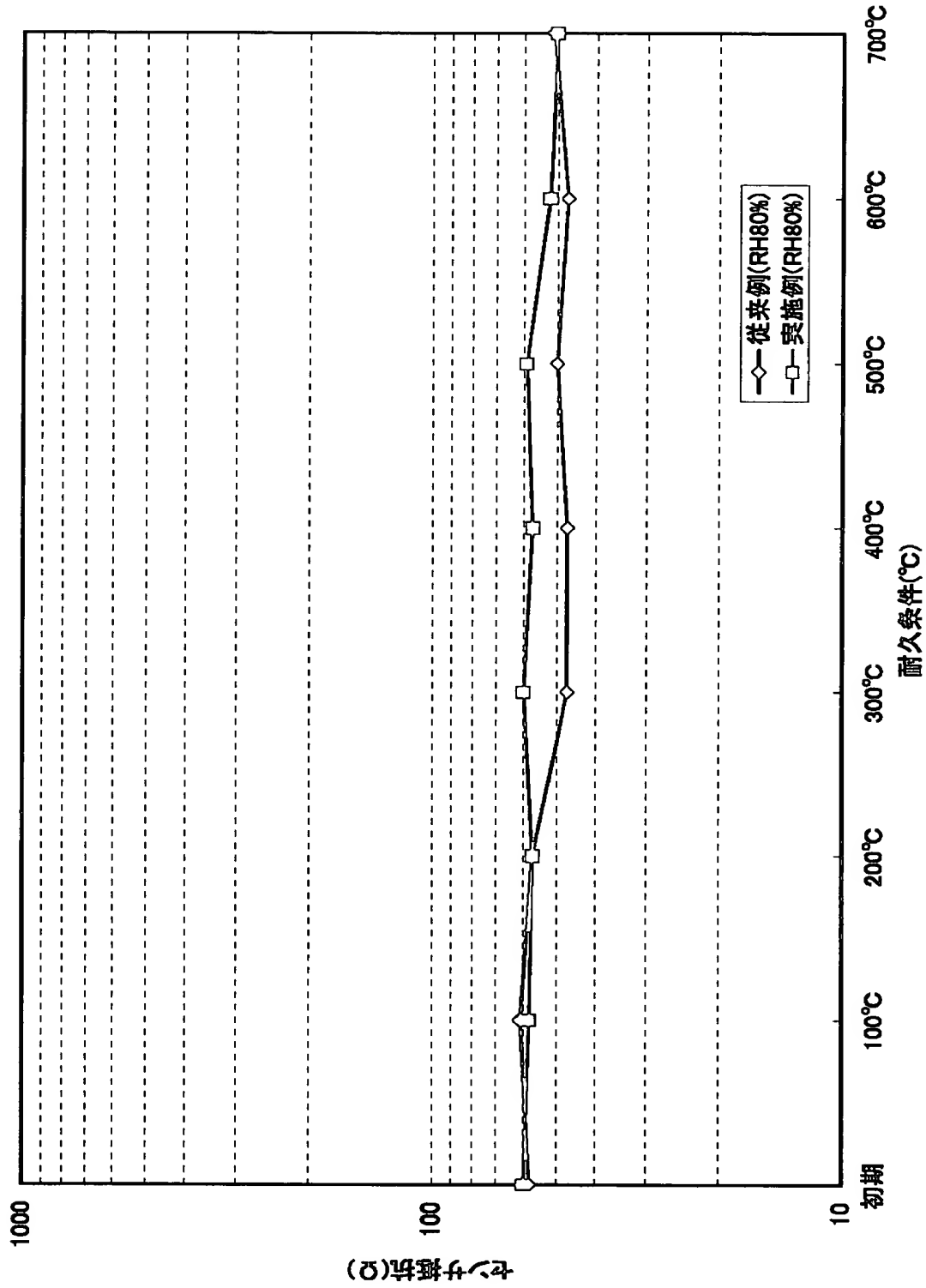
【書類名】

図面

【図 1】

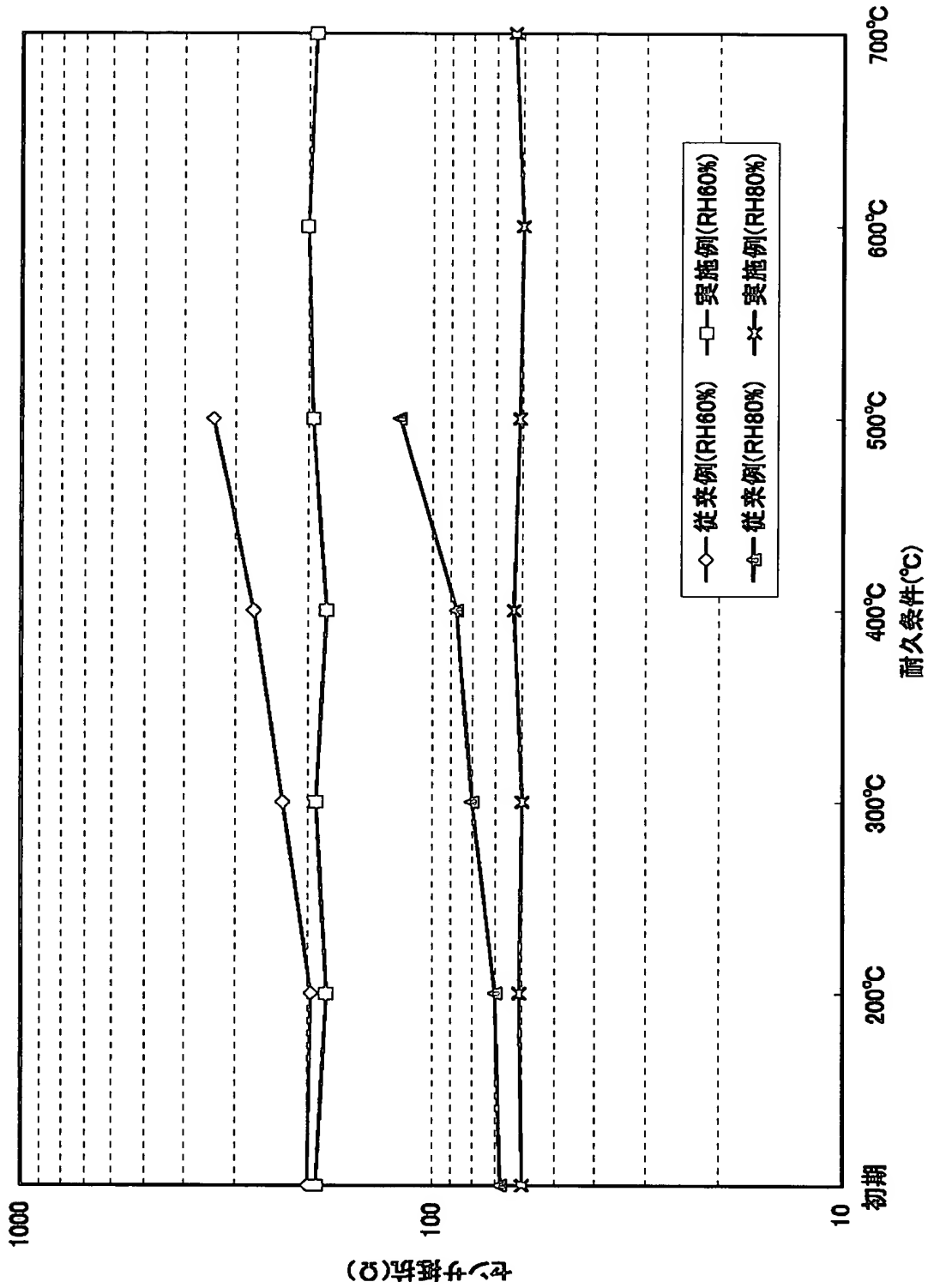


【図2】



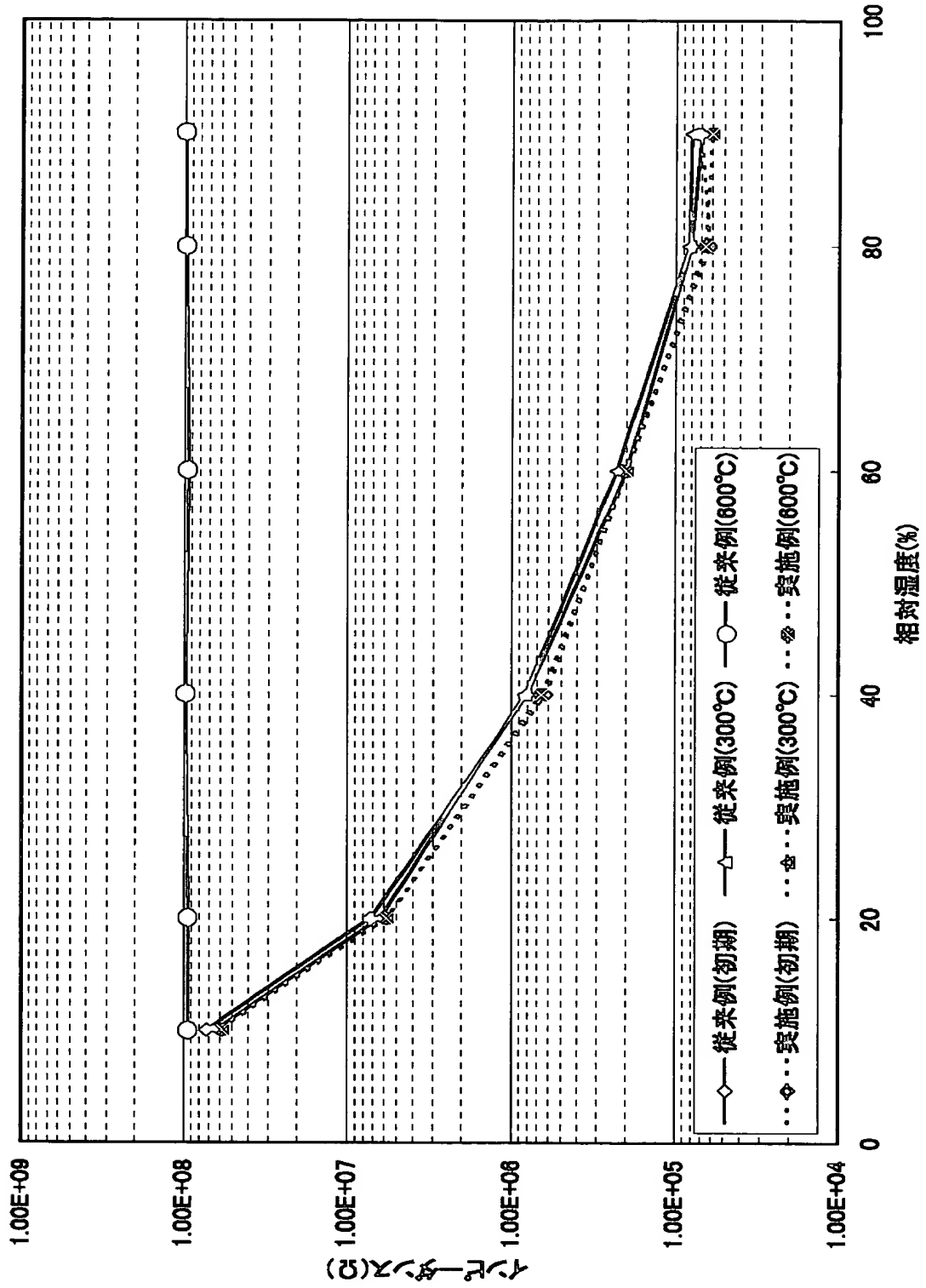
【図 3】

ガソリン車(リッチ雰囲気)排ガス暴露試験

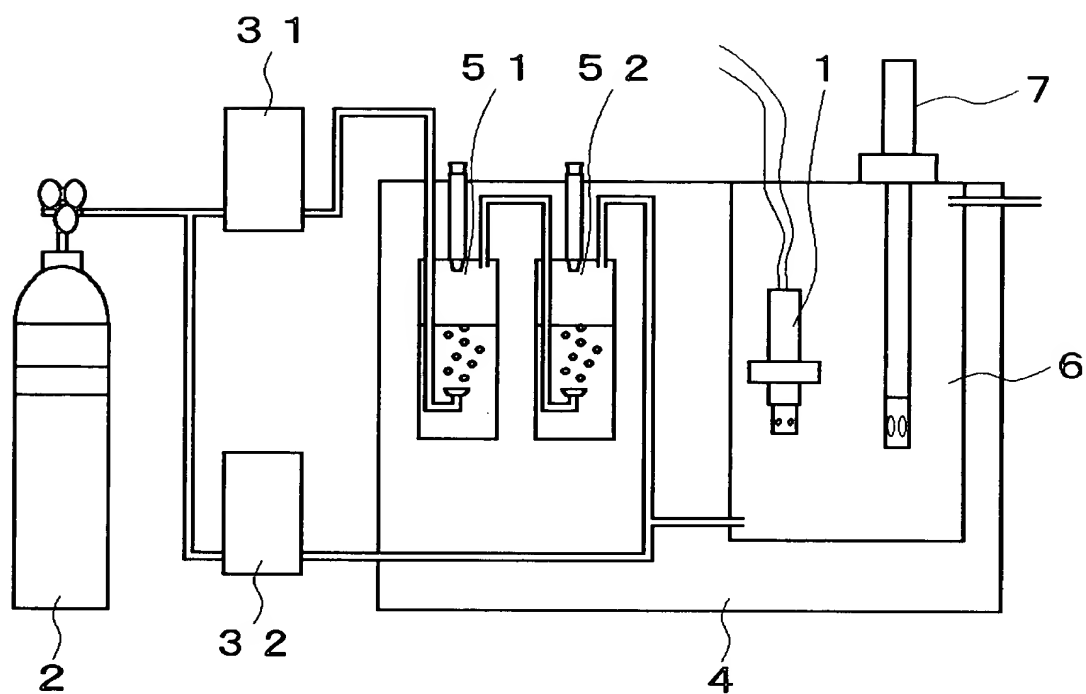


【図 4】

実機耐久特性(ガソリン:リッチ)



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁基板と感湿層とが十分に密着し、精度が高く、長期に渡って安定した性能が維持される湿度センサを提供する。

【解決手段】 アルミナ等からなる絶縁基板、貴金属製の下部電極、アルミナを主成分とし、所定量のチタニア及び酸化スズが配合された多孔質体からなる感湿層、及び貴金属製であり、且つ多孔質体からなる上部電極を備え、これらがこの順に積層され、形成された湿度センサにおいて、上部電極が、感湿層と、絶縁基板の一部とに接合され、感湿層と絶縁基板とが十分に密着し、且つ優れた耐久性を有する湿度センサを得る。下部電極も多孔質体であることが好ましい。また、下部及び上部電極がともに白金製であることがより好ましい。更に、絶縁基板の内部には、ヒータ及び測温抵抗体が配設され、これらが絶縁基板の内部において感湿層の直下に配設されていることが好ましい。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

氏 名 日本特殊陶業株式会社